

明 細 書

非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコンや携帯電話などのポータブル電子機器の発達に伴い、高密度・高容量の二次電池が必要とされている。代表的な二次電池として、正極活物質にコバルト酸リチウムを用い、負極活物質に炭素系材料を用いた非水電解液二次電池が用いられている。

[0003] 現在、電池のさらなる高密度化、高容量化が求められているが、これは発熱の可能性をもたらす。たとえば、電池の誤使用による破壊、或いは金属物の貫通等によって内部短絡が引き起こされた場合、高密度化・高容量化された電池は発熱すると予想される。内部短絡の場合、短絡部を電子が局所的に流れてジュール熱が発生する。この熱によってセパレータは縮小し、正極と負極との短絡面積が拡大する。さらに、ジュール熱によって熔融した正極活物質が負極と接触し、正極活物質中の酸素が負極活物質中の活性なリチウムと酸化反応を起こすために急激な発熱に至る場合がある。このような急激な発熱は、高密度化・高容量化の電池において顕在化する可能性がある。これを解決する試みとして、表面の電気抵抗を大きくした集電体を備える非水系二次電池が提案されている(特開平10-199574号公報)。この二次電池では、正極あるいは負極集電体の表面に、集電体よりも高い抵抗値を有する抵抗層が形成されている。

[0004] しかしながら、集電体表面の高抵抗化は、電池の内部抵抗の上昇をもたらし、電池の容量、動作電圧、サイクル特性といった特性に悪影響を与える。このため、電池特性を損なうことなく内部短絡時の急激な発熱を抑制できる新規な非水電解液二次電池が求められている。

発明の開示

[0005] このような状況を考慮し、本発明は、内部短絡が生じたときでも急激な発熱を抑制

できる新規な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

[0006] 上記目的を達成するため、本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵する正極と、非水電解液とを含む非水電解液二次電池であって、前記正極は、活物質層と前記活物質層を支持するシート状の集電体とを含み、前記集電体は、アルミニウムとアルミニウム以外の少なくとも1つの元素とを含み、前記集電体を構成する元素の割合を前記集電体の厚さ方向に平均化することによって得られる平均組成が、液相線温度が630℃以下である合金の組成と等しい。なお、液相線温度とは、液相から固相が生じ始める温度である。

[0007] 本発明の非水電解液二次電池では、内部短絡が生じて発熱したときに、内部短絡が生じた部分で正極合剤よりも早く正極集電体から液相が析出し、集電体が収縮する。これによって、短絡点から集電体が剥離されるなどして内部短絡が解消される。その結果、内部短絡による急激な発熱を抑制でき、安全な電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の非水電解液二次電池の一例を示す模式的に示す一部分解断面図である。

[図2]図2は、正極、セパレータおよび負極の配置の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]図3A～図3Eは、本発明の集電体の例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態の一例について説明する。

本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵する正極と、非水電解液とを含む。正極は、活物質層と活物質層を支持するシート状の集電体とを含む。集電体は、アルミニウムとアルミニウム以外の少なくとも1つの元素とを含む。集電体を構成する元素の割合を集電体の厚さ方向に平均化することによって得られる平均組成は、液相線温度が630℃以下である合金の組成と等しい。すなわち、活物質層を支持する集電体を構成する元素の重量比は、液相線温度が630℃以下の合金を構成する元素の重量比と等しい。なお、本発明の非水電解液二次電池は、正極および非水電解液に加え、負極やセパレータなどの他の構成要素を含む。

- [0010] 集電体の厚さに特に限定はないが、たとえば $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲であり、一般的には $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲である。
- [0011] 上記少なくとも1つの元素としては、たとえば、マグネシウム、珪素、錫、銅、亜鉛およびゲルマニウムなどを用いることができる。平均組成を構成する元素の組み合わせとしては、たとえば、Al-Si、Al-Mg、Al-Si-Mgなどが挙げられる。
- [0012] 本発明の二次電池では、集電体は、アルミニウムと上記少なくとも1つの元素との合金からなる層を含んでもよい。たとえば、アルミニウム-マグネシウム合金や、アルミニウム-珪素合金といった合金からなる層を含んでもよい。
- 本発明の二次電池では、集電体は、上記少なくとも1つの元素を含有する層と、その層の両側に配置されたアルミニウム層とを含んでもよい。上記少なくとも1つの元素を含有する層は、上記少なくとも1つの元素からなる層（たとえば、珪素層またはマグネシウム層）であってもよいし、上記少なくとも1つの元素とアルミニウムとの合金からなる層であってもよい（以下、同様である）。
- [0013] 本発明の二次電池では、集電体は、アルミニウムからなるシートと、そのシート内に分散された複数の島領域とを含んでもよい。この場合、その島領域は上記少なくとも1つの元素を含有する。島領域の平均直径は、たとえば $2\mu\text{m}$ 以下である。
- [0014] 本発明の二次電池では、集電体は、アルミニウム層（アルミニウムシート）と、その両側に配置された上記少なくとも1つの元素を含有する層とを含んでもよい。この場合、表面に、さらにアルミニウム層を形成してもよい。
- [0015] 本発明の二次電池では、上記少なくとも1つの元素は、マグネシウムおよび珪素から選ばれる少なくとも1つの元素であってもよい。マグネシウムおよび珪素は、本発明の集電体に求められる特性を広い範囲（含有量）で満たすため、好ましい。
- [0016] 本発明の二次電池では、上記平均組成中のマグネシウムの含有量が5.5～96.0重量%の範囲にあってもよい。アルミニウム-マグネシウム合金において、マグネシウムの含有量を上記範囲とすることによって、液相線温度を 630°C 以下とすることができる。この集電体におけるマグネシウムの好ましい含有量は、9.0～92.5重量%の範囲である。
- [0017] 本発明の二次電池では、上記平均組成中の珪素の含有量が5.1～16.3重量%

の範囲にあってもよい。アルミニウム-珪素合金において、珪素の含有量を上記範囲とすることによって、液相線温度を630℃以下とすることができる。この集電体における珪素の好ましい含有量は、8.0〜15.0重量%の範囲である。

[0018] 本発明の二次電池では、上記平均組成は、アルミニウムの含有量とマグネシウムの含有量と珪素の含有量の合計が99.5重量%以上であってもよい。

[0019] アルミニウムの融点は約660℃であり、マグネシウムの融点は約649℃である。これらの元素の融点は、Al-Mg合金の液相線温度よりも高いため、それらの元素が完全に分離して配置されている場合には本発明の効果は得られない。しかし、それらの元素の領域が隣接して配置されている場合には、2つの領域の界面においては合金と類似の性質が発揮される。そのため、アルミニウムの層と他の元素の薄い層とが隣接して配置されている場合や、アルミニウムの中に他の元素の島領域が形成されている場合には、界面の影響で、合金と類似の特性が発揮される。本発明で用いられる正極の集電体は、液相線温度が630℃以下である合金の組成と同じ平均組成を有するため、アルミニウム(融点:約660℃)よりもかなり早く溶融が開始されと考えられる。

[0020] 本発明の二次電池では、集電体の表面がアルミニウムからなるものであってもよい。集電体の表面に配置されたアルミニウム層の最表面は、通常、酸化されて酸化アルミニウムとなる。この酸化アルミニウムは、充放電の際に集電体が溶出することを防止する。

[0021] 本発明の二次電池では、集電体の表面に保護層が形成されていてもよい。この保護層によって、充放電の際に集電体が溶出することを防止できる。この保護層は、酸化物層であってもよい。酸化物層としては、たとえば酸化アルミニウムなどが挙げられる。また、保護層は、撥液性を備えるものであってもよい。非水電解液を弾く性質を有する保護層を集電体の表面に形成することによって、非水電解液が集電体に直接接触することを防止でき、充放電の際に集電体が溶出することを防止できる。

[0022] 通常、アルミニウムからなる集電体は、自然酸化膜を表面に備えるため、充放電においてもアルミニウムが溶出することがない。しかし、アルミニウムと他の金属元素との混合物または合金によって集電体が構成されている場合、元素の種類や混合比によ

っては、自然酸化膜が表面に形成されにくい場合がある。そのような場合でも、集電体の表面に保護層を形成することによって、充放電に対する耐久性が高い集電体を得ることができる。

[0023] 本発明の二次電池では、上記平均組成は、液相線温度が250℃以上630℃以下である合金の組成と等しいことが好ましい。集電体の平均組成の液相線温度は、電池が通常の使用において曝される可能性のある温度よりも高いことが必要である。この点から種々の条件、たとえば、沸騰しているお湯の中に誤って落としてしまう、といった、電池が遭遇する可能性のある種々の条件を考慮し、さらに十分な余裕を加えると、平均組成が、液相線温度が250℃以上である合金の組成と等しいことが好ましい。

[0024] 非水電解液二次電池において、内部短絡時に発生する電池温度の上昇による電池特性の劣化を抑制するためには、米国UL規格(UL1642)における熱安定性試験を考慮すると、内部短絡時における電池の表面温度が150℃を超えないことが好ましい。

[0025] 本発明で用いられる集電体の製造方法に特に限定はなく、公知の方法を用いて形成できる。たとえば、アルミニウムと他の元素(たとえば、珪素および／またはマグネシウム)とを所定の割合で混合して溶融する方法で形成してもよい。また、アルミニウム箔の表面に蒸着法などによって他の元素の島を点在させ、さらにその上からアルミニウムを蒸着する方法で形成してもよい。また、アルミニウム箔の表面に蒸着法などによって他の元素の層やアルミニウム層を形成する方法で形成してもよい。また、他の元素からなる層を、2枚のアルミニウム箔の間に配置する方法で形成してもよい。

[0026] 以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態を説明する。本発明の非水電解液二次電池の一例について、一部分解断面図を図1に模式的に示す。

[0027] 図1の非水電解液二次電池10は、負極端子として機能するケース11(ハッチングは省略する)と、ケース11を封口する封口体12と、ケース11に収納された正極13、負極14、セパレータ15および非水電解液(図示せず)とを備える。封口体12は、正極蓋12aおよびガスケット12bを含む。正極13および14は、それぞれ、可逆的にリチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する活物質を含む。正極13と負極14とは、セ

パレータ15を挟んで渦巻き状に巻回され、極板群16を構成している。極板群16の上部と下部とには、短絡を防止するための絶縁板17および18が配置されている。正極13は、リード19を介して封口体12に接続されている。また、負極14は、リード20を介してケース11に接続されている。

[0028] 極板群16の一部の断面図を模式的に図2に示す。正極13は、集電体13aと、集電体13aの両面に配置された活物質層13bとを含む。活物質層13bは、正極の活物質を含む層である。負極14は、集電体14aと、集電体14aの両面に配置された活物質層14bとを含む。活物質層14bは、負極の活物質を含む層である。

[0029] なお、図2の集電体13aはその全面で活物質層13bを支持しているが、活物質層を支持する本発明の集電体は、活物質層を支持する部分と活物質層を支持しない部分とを含む集電体の一部であってもよい。少なくとも、活物質層を支持する集電体部分(活物質層が付着している部分)は、その平均組成が上述した範囲にある。なお、活物質層を支持しない部分(活物質層が付着していない部分)も同じ平均組成であってもよい。通常、集電体13aの断面の構造は、集電体13aのどの部分でも実質的に同じであり、集電体13aを構成する各元素の重量比は、平均組成における各元素の重量比と等しい。

[0030] 正極の集電体13aは、上述した構造および平均組成を有する。アルミニウムとアルミニウム以外の他の元素とを含む集電体としては、たとえば、アルミニウムと他の元素との合金を用いた集電体、アルミニウム箔中に他の元素を分散させた集電体、アルミニウム箔の表面を他の元素の層で被覆した集電体、2枚のアルミニウム層の間に他の元素の層を配置した集電体が挙げられる。そのような集電体13aの構造の例を図3A〜図3Eの断面図で示す。

[0031] 図3Aの集電体は、アルミニウムとアルミニウム以外の元素との合金からなる層31と、層31の両側に配置されたアルミニウム層32とを含む。層31は、たとえばアルミニウム-珪素合金からなる。図3Aの集電体は、合金からなるシート(層31)の両側に、アルミニウム層32を、蒸着法などによって形成することによって作製できる。

[0032] 図3Bの集電体は、アルミニウム以外の元素を含有する層33と、その両側に配置されたアルミニウム層32とを備える。層33は、たとえば、珪素またはアルミニウム合金か

らなる。アルミニウム合金は、たとえばアルミニウム-珪素合金である。図3Bの集電体は、たとえば、アルミニウム層/珪素層/アルミニウム層という構造を有する。図3Bの集電体は、たとえば、アルミニウムシート(アルミニウム層32)の上に、層33およびアルミニウム層32を蒸着法などによって形成することによって作製できる。

[0033] 図3Cの集電体は、島領域34を含むアルミニウムシート35である。島領域34は、たとえば、珪素またはアルミニウム-珪素合金からなる。図3Cの集電体は、たとえば、アルミニウムシートの上に、まずアルミニウム以外の元素を島状に蒸着し、次にアルミニウムを蒸着し、さらにこれらの蒸着を交互に繰り返すことによって形成できる。

[0034] 図3Dの集電体は、アルミニウムシート36とその両側に配置された層37とを備える。層37は、アルミニウム以外の元素を含み、たとえば、珪素またはアルミニウム-珪素合金で形成される。なお、図3Eに示すように、層37の外側に配置されたアルミニウム層32をさらに備えることが好ましい。図3Eの集電体の一例は、アルミニウム層/珪素層/アルミニウムシート/珪素層/アルミニウム層といった構造を有する。図3Dおよび図3Eの集電体は、製造が容易であるという点で好ましい。また、これらの集電体では、導電率が高いアルミニウムシートが中心に配置されているため、内部抵抗が低減される。

[0035] アルミニウムシート36の厚さは、たとえば $5\mu\text{m}$ 〜 $20\mu\text{m}$ の範囲である。層37の厚さは、他の元素の含有量や、目標とする平均組成に応じて選択される。層37の厚さは、たとえば $30\mu\text{m}$ 以下である。アルミニウム層32の厚さは、たとえば $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 上述したように、これらの集電体の構成元素を集電体の厚さ方向(図3Aの方向A)に平均化することによって算出される平均組成は、液相線温度が 630°C 以下となる組成である。たとえば、アルミニウム層/珪素層/アルミニウムシート/珪素層/アルミニウム層という構造の集電体の場合、集電体の厚さ方向に各元素の重量を合計したときの各元素の重量比は、アルミニウム:珪素=94.9:5.1〜83.7:16.3の範囲となる。

[0037] なお、図3A〜図3Eの集電体の説明では、集電体の材料として珪素またはアルミニウム-珪素合金を用いる場合を主に説明したが、珪素の一部または全部を、マグネシ

ウムなどの他の元素に置き換えてもよい。

- [0038] 集電体13aの表面には、撥液性を備える層を形成してもよい。撥液性を備える層に特に限定はないが、非水電解液との親和性が低い高分子を含む層を用いてもよい。たとえば、ポリアクリル酸のパーフルオロアルキルエステル、フッ素系シラン化合物、フッ素系コーティング剤、ポリブタジエンおよびピッチからなる群より選ばれる少なくとも1種類の高分子からなる層を用いてもよい。
- [0039] 本発明の非水電解液二次電池では、正極の集電体以外の部分に関しては、公知の非水電解液二次電池と同じ構造・材料を適用できる。たとえば、ケース11には、ステンレス製の缶を用いることができる。正極活物質層13bは、たとえば、コバルト酸リチウムなどの活物質とアセチレンブラックなどの導電助剤とを含む合剤によって形成できる。負極集電体14aには、たとえば銅箔を用いることができる。負極活物質層14bは、たとえば、リチウムを可逆的にインターカレート／デインターカレートすることが可能な炭素系材料を含む合剤によって形成できる。
- [0040] 非水電解液には、たとえば、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とn-メチルピロリドン(MP)との混合有機溶媒に LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム)を溶かしたものをを用いることができる。なお、電解液はこれに限らず、リチウム塩を有機溶媒に溶解させて得られる電解液を用いることができる。有機溶媒に特に限定はなく、たとえば、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、n-メチルピロリドンなどを、単独で、もしくは2種類以上混合して用いることができる。
- [0041] セパレータには、たとえば、ポリオレフィン製の微多孔膜を用いることができる。具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔膜を用いることができる。
- [0042] 本発明の非水電解液二次電池は、630℃以下の温度で熔融する組成と同じ平均組成を有する正極集電体を備えている。このため、内部短絡が生じて発熱したときに、その部分で集電体が熔融して収縮し、内部短絡が解消される。そのため、本発明によれば、内部短絡時の発熱を抑制できる。なお、内部短絡時の発熱による集電体の熔融は、正極の合剤の熔融の前に起こるため、正極の合剤が熔融する前に内部短絡が解消される。

[0043] [実施例]

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。この実施例では、図1に示す構造の円筒型リチウム二次電池(直径18mm、高さ65mm)を作製した。そして、その電池に釘を刺し、釘を刺した部分の近傍における電池表面の温度を測定した。

[0044] [実施例1]

[正極]

アルミニウム箔(厚さ:約 $8\mu\text{m}$)の表面にマグネシウム層(厚さ:約 $0.45\mu\text{m}$)を真空蒸着で形成し、その上にアルミニウム層を真空蒸着で形成して、アルミニウム層/マグネシウム層/アルミニウム箔/マグネシウム層/アルミニウム層という構造を有する集電体を作製した。この集電体において、活物質層が接する部分の平均組成におけるマグネシウム含有量は5.5重量%であった。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:5.5重量%)の液相線温度は、約 630°C である。

[0045] 一方、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、 900°C で10時間焼成することによって、 LiCoO_2 の粉末を合成した。この LiCoO_2 粉末と、アセチレンブラック2.7重量部と、フッ素樹脂系結着剤6.3重量部とを混合し、100重量部の混合物を得た。この混合物を、カルボキシメチルセルロース水溶液と混合してスラリーを作製した。このスラリーを、上記集電体の両面に塗布・乾燥したのち圧延して、正極板(厚さ0.18mm、幅37mm、長さ500mm)を得た。

[0046] [負極]

まず、メソフェーズ小球体を 2800°C で黒鉛化することによって活物質(メソフェーズ黒鉛)を作製した。このメソフェーズ黒鉛100重量部とスチレン・ブタジエンゴム3重量部との混合物を、カルボキシメチルセルロース水溶液と混合してスラリーを作製した。このスラリーを、銅箔(厚さ0.02mm)の両面に塗布・乾燥したのち圧延して、負極板(厚さ0.20mm、幅39mm、長さ500mm)を得た。

[0047] [電池の作製]

次に、正極板および負極板に、それぞれ、アルミニウム製のリードおよびニッケル製のリードを取り付けた。この正極板および負極板を、ポリプロピレン製セパレータ(厚さ

0.025mm、幅45mm、長さ1000mm)を介して渦巻き状に巻回して極板群を形成した。この極板群を、電解液とともにケース(直径18mm、高さ650mm)に納入した。電解液は、ECとDECとMPとを30:50:20の体積比で混合した溶媒に、1モル/リットルの濃度となるように LiPF_6 を溶解して調製した。最後に、ケースを封口して実施例1の電池を得た。

[0048] この円筒型電池を、電池電圧が4.2Vになるまで充電した。そして25℃の環境で、電池の中央部を円筒缶の直径方向に釘で刺して貫通させる試験(釘刺し試験)を行った。このとき、釘の速度は毎秒5mmとした。釘を刺した直後における電池缶の表面温度を測定した。

[0049] [実施例2]

実施例2では、集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量を10.0重量%としたことを除き、実施例1と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:10.0重量%)の液相線温度は、約605℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0050] [実施例3]

実施例3では、集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量を20重量%としたことを除き、実施例1と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:20重量%)の液相線温度は、約556℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0051] [実施例4]

実施例4では、集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量を50重量%としたことを除き、実施例1と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:50重量%)の液相線温度は、約456℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0052] [実施例5]

実施例5では、マグネシウムシート(厚さ:30 μ m)の両面に、アルミニウム層(厚さ:0.4 μ m)を蒸着することによって正極の集電体を作製した。この集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量は96重量%であった。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:96重量%)の液相線温度は、約630℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0053] [実施例6]

実施例6では、マグネシウム層の代わりに珪素層を用い、集電体の平均組成における珪素の含有量を5.1重量%としたことを除き、実施例1と同様の方法で正極の集電体(アルミニウム層/珪素層/アルミニウム箔/珪素層/アルミニウム層)を作製した。この平均組成に相当するAl-Si合金(Si:5.1重量%)の液相線温度は、約630℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0054] [実施例7]

実施例7では、集電体の平均組成における珪素の含有量を12.6重量%としたことを除き、実施例6と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Si合金(Si:12.6重量%)の液相線温度は、約577℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0055] [実施例8]

実施例8では、集電体の平均組成における珪素の含有量を15重量%としたことを除き、実施例6と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Si合金(Si:15重量%)の液相線温度は、約610℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0056] [実施例9]

実施例9では、集電体の平均組成における珪素の含有量を16.3重量%としたことを除き、実施例6と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当す

るAl-Si合金(Si:16.3重量%)の液相線温度は、約630℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0057] [比較例1]

比較例1として、正極集電体をアルミニウムのみで形成した点を除き、実施例1と同じ構成の円筒形二次電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。なお、アルミニウムの液相線温度(融点)は、660℃である。

[0058] [比較例2]

比較例2では、集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量を1重量%としたことを除き、実施例1と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:1重量%)の液相線温度は、約654℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0059] [比較例3]

比較例3では、集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量を3.1重量%としたことを除き、実施例1と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:3.1重量%)の液相線温度は、約640℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0060] [比較例4]

比較例4では、集電体の平均組成におけるマグネシウムの含有量を98重量%としたことを除き、実施例5と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl-Mg合金(Mg:98重量%)の液相線温度は、約640℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0061] [比較例5]

比較例5では、集電体の平均組成における珪素の含有量を1重量%としたことを除き、実施例6と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl

—Si合金(Si:1重量%)の液相線温度は、約652℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0062] [比較例6]

比較例6では、集電体の平均組成における珪素の含有量を3.5重量%としたことを除き、実施例6と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl—Si合金(Si:3.5重量%)の液相線温度は、約640℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0063] [比較例7]

比較例7では、
集電体の平均組成における珪素の含有量を17.0重量%としたことを除き、実施例6と同様の方法で正極の集電体を作製した。この平均組成に相当するAl—Si合金(Si:17重量%)の液相線温度は、約640℃である。この集電体を用い、実施例1と同じ構成の電池を作製した。そして、実施例1と同じ方法で釘刺し試験を行った。

[0064] 各実施例および比較例における試験結果を表1に示す。

[0065] [表1]

| | 正極の集電体 | | | 釘刺し後の電池 の表面温度 (°C) |
|------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| | Mg含有量 (重量%) | Si含有量 (重量%) | 液相線温度 (°C) | |
| 比較例1 | - | - | 660 (Al:100%) | 160°C以上 |
| 比較例2 | 1 | - | 654 | 158 |
| 比較例3 | 3.1 | - | 640 | 156 |
| 実施例1 | 5.5 | - | 630 | 146 |
| 実施例2 | 10 | - | 605 | 137 |
| 実施例3 | 20 | - | 556 | 118 |
| 実施例4 | 50 | - | 456 | 110 |
| 実施例5 | 96 | - | 630 | 144 |
| 比較例4 | 98 | - | 640 | 157 |
| 比較例5 | - | 1 | 652 | 158 |
| 比較例6 | - | 3.5 | 640 | 153 |
| 実施例6 | - | 5.1 | 630 | 142 |
| 実施例7 | - | 12.6 | 577 | 113 |
| 実施例8 | - | 15.0 | 610 | 132 |
| 実施例9 | - | 16.3 | 630 | 144 |
| 比較例7 | - | 17.0 | 640 | 154 |

[0066] 実施例1～9の電池では、電池缶の表面温度は150°C未満であり、その温度は時間の経過とともに下がった。一方、比較例1～7の電池では、電池缶の表面温度は150°Cよりも高くなった。また、比較例1～7の電池では、時間が経過しても電池缶の表面温度が低下しないものがあった。

[0067] 実施例の電池では、電池の昇温時に、正極合剤の溶融よりもはるかに早く正極集電体の溶融が生じ、集電体が短絡部から分離されたと考えられる。そのため、実施例の電池では、釘刺し試験時に、過度の発熱をもたらす正極の合剤の溶融が回避されたと考えられる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明の非水電解液二次電池は、様々な用途、たとえばノート型パソコンや携帯電話といったポータブル電子機器などに適用できる。

請求の範囲

- [1] リチウムイオンを可逆的に吸蔵する正極と、非水電解液とを含む非水電解液二次電池であって、
前記正極は、活物質層と前記活物質層を支持するシート状の集電体とを含み、
前記集電体は、アルミニウムとアルミニウム以外の少なくとも1つの元素とを含み、
前記集電体を構成する元素の割合を前記集電体の厚さ方向に平均化することによって得られる平均組成が、液相線温度が630℃以下である合金の組成と等しい非水電解液二次電池。
- [2] 前記集電体は、アルミニウムと前記少なくとも1つの元素との合金からなる層を含む請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [3] 前記集電体は、前記少なくとも1つの元素を含有する層と、前記層の両側に配置されたアルミニウム層とを含む請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [4] 前記集電体は、アルミニウムからなるシートと、前記シート内に分散された複数の島領域とを含み、
前記島領域は前記少なくとも1つの元素を含有する請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [5] 前記集電体は、アルミニウム層と、その両側に配置された前記少なくとも1つの元素を含有する層とを含む請求項2に記載の非水電解液二次電池。
- [6] 前記少なくとも1つの元素は、マグネシウムおよび珪素から選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [7] 前記平均組成中のマグネシウムの含有量が5.5～96.0重量%の範囲にある請求項6に記載の非水電解液二次電池。
- [8] 前記平均組成中の珪素の含有量が5.1～16.3重量%の範囲にある請求項6に記載の非水電解液二次電池。
- [9] 前記平均組成において、アルミニウムの含有量とマグネシウムの含有量と珪素の含有量との合計が99.5重量%以上である請求項6に記載の非水電解液二次電池。
- [10] 前記集電体の表面がアルミニウムからなる請求項1に記載の非水電解液二次電池。

- [11] 前記集電体の表面に保護層が形成されている請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [12] 前記保護層が酸化物層である請求項11に記載の非水電解液二次電池。
- [13] 前記保護層が撥液性を備える請求項11に記載の非水電解液二次電池。
- [14] 前記平均組成は、液相線温度が250℃以上630℃以下である合金の組成と等しい請求項1に記載の非水電解液二次電池。

[図1]

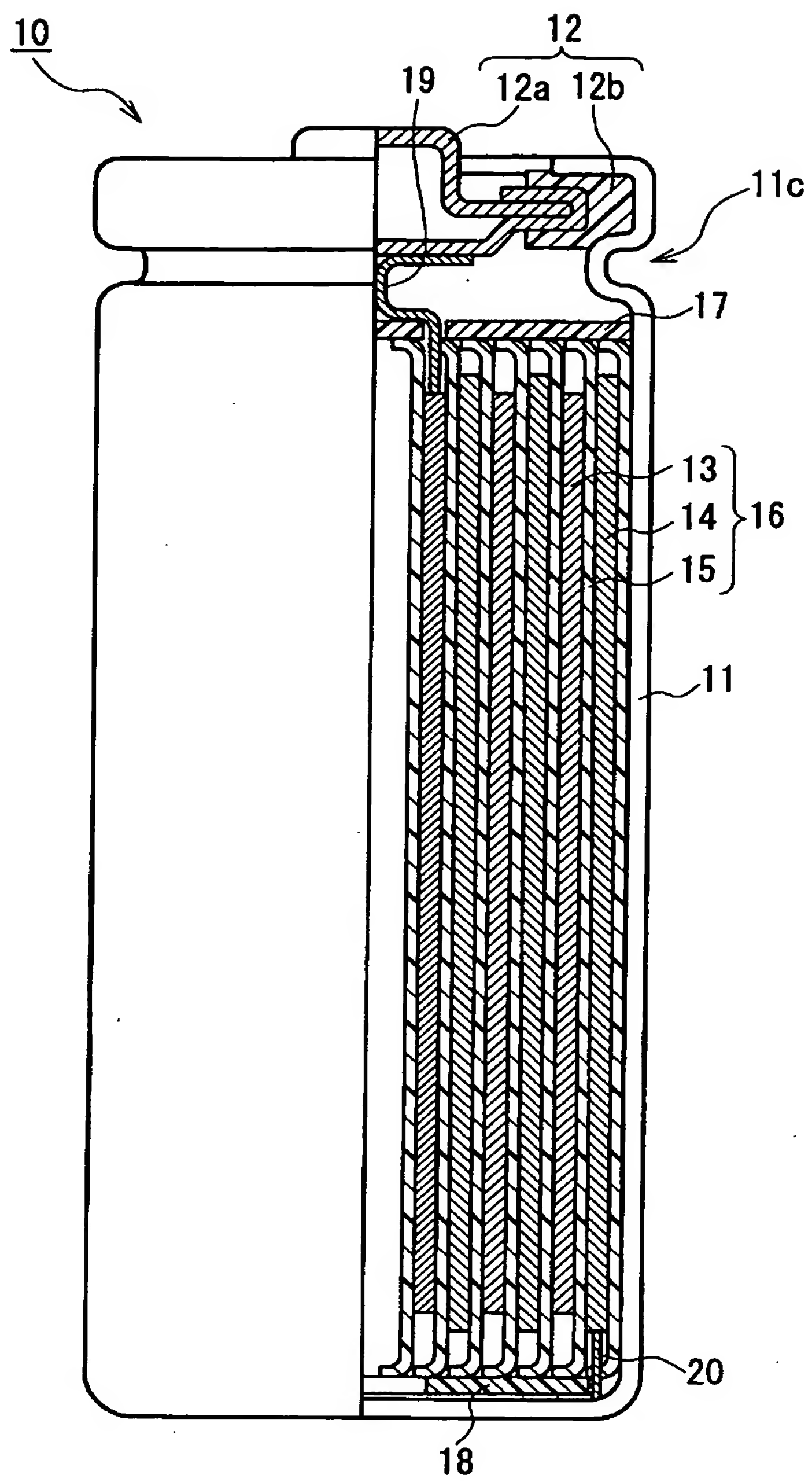


Fig. 1

[図2]

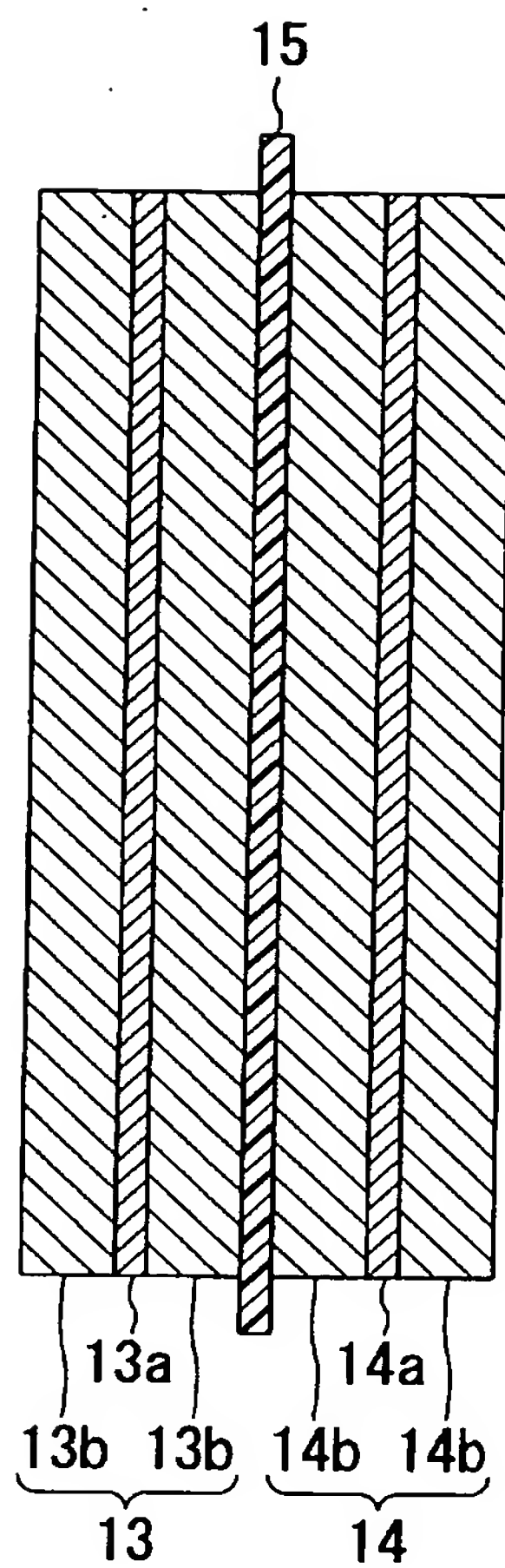


Fig. 2

[図3]

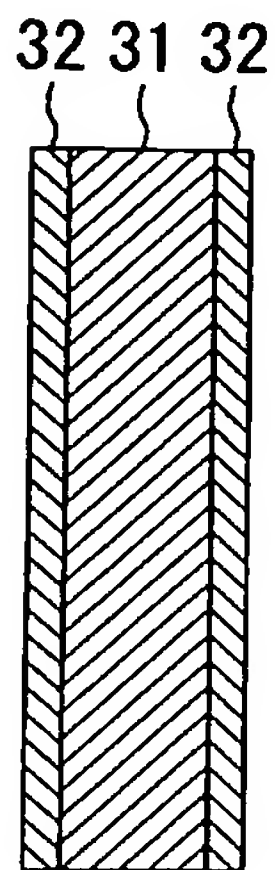
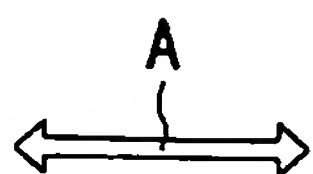


Fig. 3A

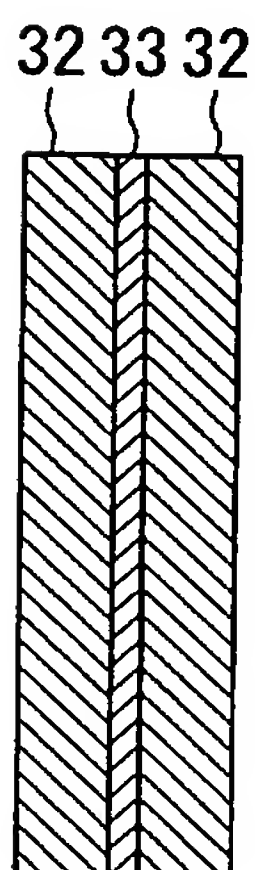


Fig. 3B

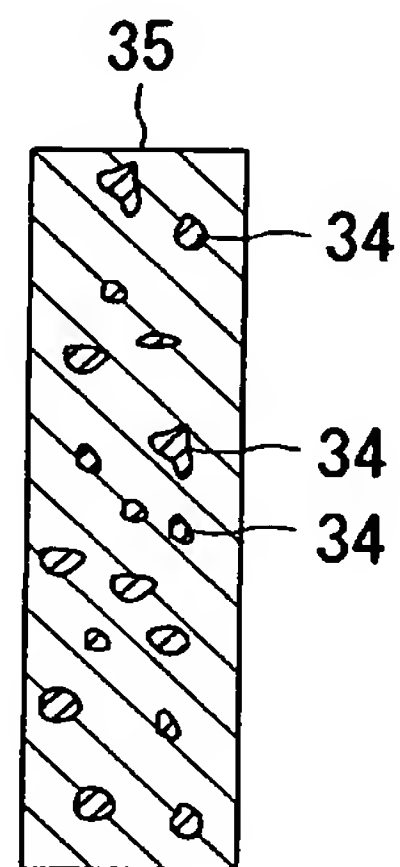


Fig. 3C

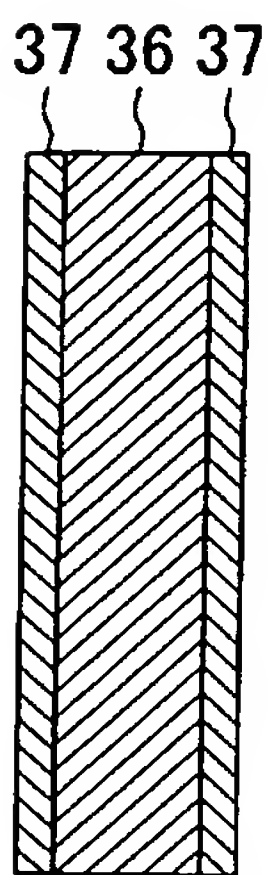


Fig. 3D

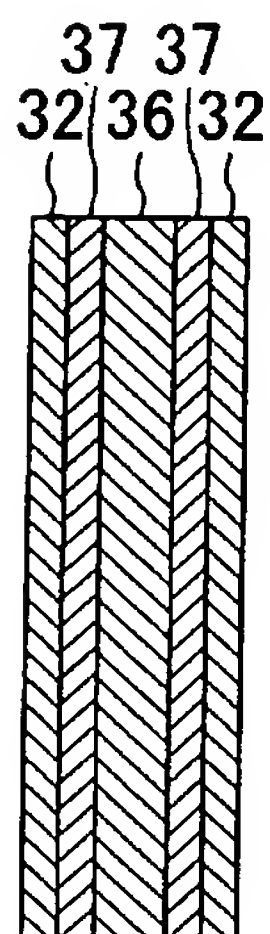


Fig. 3E